

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Yoshinori NISHIWAKI et al.

Docket No.

2002JP314D

Serial No.

10/532,364

Filing Date

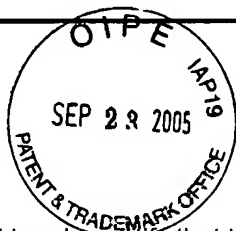
April 20, 2005

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

To Be Assigned

Invention: **CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION**I hereby certify that this JP 4-182650 - 7 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on September 21, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

Maria T. Sanchez
(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

⑫ 公開特許公報(A) 平4-182650

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月30日

G 03 F 7/039
G 02 B 3/00A 7124-2H
7036-2K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポジ型感光性組成物及びマイクロレンズの作成方法

⑯ 特 願 平2-312413

⑰ 出 願 平2(1990)11月17日

⑱ 発 明 者 今 井 建 千葉県我孫子市並木9-3-5
⑱ 発 明 者 浅 野 孝 輝 東京都足立区千住関屋町8-7-703
⑲ 出 願 人 富士薬品工業株式会社 東京都港区麻布台1丁目9番17号
⑳ 代 理 人 弁理士 萢 経 夫 外1名

日 月 年 日 時 分 秒

1.60以上のマイクロレンズの作成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、固体撮像素子及び液晶ディスプレイに使用される微小な光学レンズ体及び微小なレンズ体が規則的に配列して成るマイクロレンズアレイを製造するための高感度なポジ型感光性組成物及びマイクロレンズの作成方法に関する。

〔従来の技術〕

1960年代にカラービデオカメラ用として開発された色分解フィルター（以下カラーフィルターと称する）は、現在フォトダイオードとの貼り合せ法と直接フォトダイオード上に形成するオンチップ法として実用化が進められている。

ビデオカメラ用としてのカラーフィルターのサイズはほとんどが10mm角以下で、赤・緑・青（R・G・B）あるいは補色（シアン、マゼンタ、イエロー）の3色画素数が10万以上でフォ

1. 発明の名称

ポジ型感光性組成物及びマイクロレンズの作成方法

2. 特許請求の範囲

(1) クロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール化合物とクレゾールノボラック樹脂及び100～160℃の加熱により昇華し紫外線の作用により酸を発生する2-アルコキシフェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン化合物を主成分とするポジ型感光性組成物。

(2) 基板上に請求項第1項記載のポジ型感光性組成物を塗布し100℃以下で乾燥し、紫外線照射後アルカリ水で現像して指定寸法のパターンを形成せしめ、次に100～160℃に加熱してパターンの端部よりだれさせて凸レンズを形成させた後、遠紫外線を照射してその凸レンズを固定化することからなる、屈折率が

トリソグラフィーを使用して製造する。

具体的には、基板上にカゼイン、ゼラチン等の天然蛋白質に重クロム酸アンモンにより感光性を付与した水溶性感光液を塗布乾燥し、紫外線を照射してパターン露光後未露光部を水で溶出してドットを形成し、水溶性染料で染色してカラーフィルターを製造している。

この染色法を応用してサイズを大きくしたのがカラー液晶ディスプレイ (LCD) 用カラーフィルターである。現在、200～300 μ m 角の R、G、B 画素が10万以上であるのが普通である。駆動方式としては TFT、MIM、STN がある。その製造プロセスやパネルが大サイズになったために、これに使用するカラーフィルターに耐熱性、耐光性、耐溶剤性等、従来以上の特性が要求されるようになってきた。カラーフィルターの製造は上記の理由から、いまだ染色法が主流であるが、顔料分散法、染料分散法、印刷法、電着法、干渉法、電着転写法等が開発され一部で実用化されつつある。

チングにより透光性熱軟化材料膜を所定の形状に形成し、加熱によってその角部をだれさせて作っている。

特開昭64-10666号公報あるいは特開平1-270362号公報には、オンチップカラーフィルター上にシリコン系やポリスチレン系の透明な耐熱性高分子膜を設け、その上にポジ型フォトレジストでパターンニングし、その後ポストバークによりポジ型レジストパターンをレンズ状に熱フローさせ、然る後酸素プラズマを用いてその形状をマスクとしてドライエッチングし、透明な耐熱性高分子膜に転写してマイクロレンズを作成することが記載されている。

ここで使用しているポジ型フォトレジストは、 α -ナフトキノンジアジド化合物とクレゾールノボラック樹脂を主成分とする感光性樹脂組成物で、解像力がよいためにLSIの製造等に使用されているが、400nm以上の可視光域にまで吸収をもっているためにマイクロレンズと

ところがCCD (charge coupled device) の主流が、 $\frac{1}{2}$ インチ型から $\frac{1}{4}$ インチ型へ移り始めるにつれて、フォトダイオード部が小さくとも解像度や感度の面でカメラ一体型VTRに十分使用できるようにするためには、基板方向へ電荷を引き抜く可変電子シャッターを搭載したり、チップ上に集光用マイクロレンズを形成する必要がでてきた。一般にチップ上のマイクロレンズは、ゼラチンやカゼインからなるパターンを染色してオンチップカラーフィルターを形成した後、その上に平坦化層を設けてからレンズとなる材料を塗布し、リソグラフィーとエッチング技術を使って島状のレンズ領域を形成後熱処理してレンズ材をフローさせて作る。

特公昭60-59752号公報には、固体撮像素子の表面に透光性の集束体を形成させると固体撮像素子の全表面に入射する光の大半を有効に利用できるため、装置の感度や輝度を向上させることができる等の記載がある。透光性の集束体 (マイクロレンズ) は、具体的にはエッ

しては使用できない。それ故、上記公報に記載されているように、下層の透明高分子層に転写するための画像形成材としてのみに用いられている。この際、ポジ型フォトレジストと透明な耐熱性高分子膜との耐ドライエッチ及びエッチングの際のサイドエッチ、マイクロレンズの形状コントロールがしにくい等の問題が多々生じている。

又、ファクシミリや電子複写機などの結像光学系や液晶ディスプレイに代表される平面ディスプレイなどに応用されている20～200 μ m程度のレンズ径を有するマイクロレンズあるいはそれらのマイクロレンズを規則的に配列して構成したマイクロレンズアレイには、イオン交換法により作製された分布屈折率型平板マイクロレンズや感光性ガラスを用いて作製される凸型形状マイクロレンズ等がある。

これらのマイクロレンズの製造方法は、「平板マイクロレンズとその積層光回路への応用」(電気学会誌 103 [2] P127) に記載されてい

る如く複雑である。

特開平2-189501号公報には、シリカ微粒子と有機シラン化合物を主成分とするコーティング膜を熱処理して緻密化と硬化度を調整した後、レンズ形状を作り込んであるレンズ型を押し当て、そのままの状態に加熱してコーティング膜を完全硬化させ、膜が完全硬化した後、レンズ型を取り外してマイクロレンズを作成する方法が記載されている。

上記方法によるレンズ体は研磨処理を必要とせず製造は簡便であるが、マイクロレンズの精度がよくない。

[発明が解決しようとする課題]

このようにオンチップ上のマイクロレンズは、ポジ型レジストを精度よくパターン形成した後熱フローさせ、下層の透明樹脂層に酸素プラズマを用いてエッチング工程を経て転写して製造しているが、透明樹脂層の耐酸素プラズマ性によってはサイドエッチがおこってマイクロレンズの形状がくずれたり、転写するためマイ

クロレンズの形状コントロールがしにくいという問題がある。又、マイクロレンズを形成する材料の屈折率が大きい程、透明樹脂層を薄くすることができるが、透明樹脂層の屈折率、耐熱性、耐光性、耐溶剤性等によって、マイクロレンズの性能が左右されるという問題をかかえている。

又、レンズ型を押しあてて加熱して完全硬化した後にレンズ型を取り外してマイクロレンズを作成する方法は、マイクロレンズの製造は簡便であるが、光の屈折等を考えるとマイクロレンズの機能を十分発揮できるとは思えない。

そこで本発明は、短い工程で、屈折率が大きく、耐熱性、耐光性、耐溶剤性を備えた精度のよいマイクロレンズの製造方法を提供せんとするものである。更にまた、この製造方法に使用される高感度なポジ型感光性組成物を提供するものである。

[課題を解決するための手段]

本発明のポジ型感光性組成物は、クロルベン

ズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール化合物とクレゾールノボラック樹脂及び100～160℃の加熱により昇華し紫外線の作用により酸を発生する2-アルコキシフェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン化合物を主成分とすることを特徴とするものである。

更に本発明は、基板上に上記ポジ型感光性組成物を塗布して100℃以下で乾燥し、紫外線照射後アルカリ水で現像して指定寸法のパターンを形成し、次に100～160℃に加熱してパターンの端部よりだれさせて凸レンズを形成後、遠紫外線を照射してその凸レンズを固定化することからなる屈折率が1.60以上のマイクロレンズを作成する方法を提供するものである。

本発明に用いられるクロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール化合物は、特開平1-106041号公報に記載されているベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールの合成法に準じて合成することができる。

ベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールは融点22～24℃を有するため、クレゾールノボラック樹脂と混合して、ポジ型感光性組成物を調整しマイクロレンズ作成を試みたが底部のだれがあり、きれいな凸状のマイクロレンズを作るのは困難であった。屈折率も1.55と小さくレンズ適性に欠けていた。

本発明者等は、ベンズアルデヒドのベンゼン環にハロゲンを導入すると屈折率が大きくなることを見出し、クロルベンズアルデヒド、ブロムベンズアルデヒド、ヨードベンズアルデヒドを原料としてフェノキシエチルアルコールとの反応を試み、得られたアセタール化合物とクレゾールノボラック樹脂とを混合してポジ型感光性組成物を調整しマイクロレンズの作成を試みた。その結果、ブロムベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール及びヨードベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールは感度がおそく現像残膜が多く発生した。

クロルベンズアルデヒドは、原料の融点が

o-体11℃、m-体17~18℃、p-体47℃と高くなり、それに応じてクロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール化合物の融点も高くなり、バラクロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールは62~64℃の融点を示した。

バラクロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールとクレゾールノボラック樹脂とを混合したポジ型感光性組成物の塗布乾燥皮膜の屈折率は、ガラスが1.54であるのに対して1.65と大きな値を示した。

マイクロレンズは耐熱性が要求されることから、使用するアセタール化合物もパターンニングに影響がなければ融点の高い程よい。

被膜形成物質としてはフェノール、クレゾールやキシレノールなどとアルデヒド類とから得られるノボラック樹脂、特に本発明組成物における被膜形成物質としては、クレゾールノボラック樹脂を用いたものがよい。このクレゾールノボラック樹脂としては特に好ましいものは、

ートリアジンと称する)は、紫外線照射により塩素ラジカルを生じ水素を引き抜いて塩酸を生じる。本発明に使用されるクロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールはそのアセタール結合が、この塩酸を触媒として切断してクロルベンズアルデヒドとフェノキシエチルアルコールに分解し、それによってクレゾールノボラック樹脂とクロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールとが作っていたアルカリ溶解阻止能がこわされてしまう。このことを利用して1%苛性カリ水溶液や2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等のアルカリ水溶液で現像すると、紫外線照射部が溶け出してポジ型パターンが形成される。ところが、ポジ型パターンを形成した紫外線未照射部には、トリハロメチル-スートリアジンが残っている。マイクロレンズを作るためには、次に100~160℃の加熱してパターンの端部よりだれさせて凸レンズを形成させるが、この時トリハロメチル-スートリアジンが昇華しないで

m-クレゾール50~70重量%とp-クレゾール50~30重量%との混合クレゾールから得られた重量平均分子量5000以上(ポリスチレン換算)のクレゾールノボラック樹脂があげられる。また、これらのクレゾールノボラック樹脂の製造にはm-クレゾール及びp-クレゾールが使用されるが、必要に応じてo-クレゾールやキシレノールなどを配合したものも使用できる。

本発明に用いられる100~160℃の加熱により昇華し紫外線の作用により酸を発生する2-アルコキシフェニル-4,6-(トリクロロメチル)-スートリアジン化合物には、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-スートリアジン、2-(p-エトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-スートリアジン、2-(p-プロポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-スートリアジン等があげられる。

トリハロメチル基を少なくとも1個含有するスートリアジン化合物(以下トリハロメチル-ス

ほとんど残っていると、次に遠紫外線(300nm以下)を照射したときにトリハロメチル-スートリアジンが再び分解して塩酸を生じ、クロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタールのアセタール結合を切断するため、クレゾールノボラック樹脂の遠紫外線硬化が進みにくくなり、耐溶剤性及び耐熱性を低下させてしまう。そのため、本発明に使用するトリハロメチル-スートリアジンは100~160℃で昇華しやすいものが望ましい。

本発明に用いられるクレゾールノボラック樹脂とクロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール化合物の混合割合は2.5:1~3.5:1の範囲が好ましい。クロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール化合物が多くなると、塗布ムラが多くなり皮膜の均一性に欠けてくる。また、少くなるとアルカリ水で現像したときの膜減りがひどくなり残膜率が低下する。

本発明に用いられる4-アルコキシフェニル

-2, 6-ジ(トリクロルメチル)-s-トリ
アジン化合物は、クロルベンズアルデヒド-ジ
フェノキシエチルアセタール化合物に対して
1.5~4%の範囲で添加するのが好ましい。4
%をこえると熱カブリがおきて現像での残渣が
発生し、また1.5%以下ではポジ型レジストの
感度が低下する。

本発明によるポジ型感光性組成物の感度は、
膜厚を2 μ m以上にしてもそれ程感度の低下が
ない。従来LSIの製造に使用されているクレ
ゾールノボラック樹脂とナフトキノンジアジド
スルホン酸エステルを主成分とするポジ型フォ
トレジストに比べて、本発明のポジ型フォト
レジストはレジスト皮膜が透明で感度が2~50倍
位高くなる。

本発明の感光性組成物は、通常前記成分を有
機溶剤に溶解して溶液の形で用いられる。この
際用いる有機溶剤としては、例えばアセトン、
メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-
メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどの

-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
ヘキサメチルジシラザン等のシランカップリン
グ剤やFVR-10(富士薬品工業製カラー
フィルター用透明ネガ型レジスト)等の密着促
進剤を塗布し、更に該ポジ型感光性組成物の溶
液をスピンナーなどで塗布し乾燥してポジ型感
光層を設けた後、300~400nmの紫外線を選択
的に照射し、さらに室温(23℃)で1~5分間
放置して現像感度の増感処理をし、次いで2~
5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキ
シドやコリンの水溶液などの有機アルカリ水溶
液を用いて現像処理することにより、紫外線の
非照射部分が選択的に溶解除去されて画像コン
トラスト及び断面形状の優れたレジストパター
ンを得ることができる。

紫外線照射後の加熱処理(50℃以下)は、現
像感度を増感し安定化するための処理であっ
て、安定な高感度なレジスト感度を得るため
には必要不可欠である。本発明の感光性組成物は
紫外線感光性組成物であるが、紫外線の他電子

ケトン類、エチレングリコールモノメチルエー
テル、エチレングリコールモノエチルエーテ
ル、プロピレングリコールモノメチルエーテ
ル、エチレングリコールモノメチルエーテルア
セテート、エチレングリコールモノエチルエー
テルアセテート、プロピレングリコールモノメ
チルエーテルアセテートなどの多価アルコール
類及びその誘導体、酢酸エチル、酢酸ブチル、
乳酸エチルなどのエステル類をあげることがで
きる。これらは単独で用いてもよいし2種以上
混合して用いてもよい。

本発明の感光性組成物は、本発明の目的をそ
こなわない範囲で安定剤、レベリング剤となる
フッ素界面活性剤及びハレーション防止用染料
などの慣用の添加物を加えることができる。

次にこのように調整されたポジ型感光性組成
物の溶液を用いて微細パターン及びマイクロレ
ンズを作成する方法について説明する。

まず、ガラスやシリコンウエハあるいはオ
ンチップカラーフィルターのような基板上に γ

線、X線などを照射源として使用することもで
きると考えられる。

次にマイクロレンズを作るためには、現像し
て形成した指定寸法のパターンを100~160℃
で10~60分加熱してパターンの端部よりだれさ
せて凸レンズを形成させる。この加熱の際、紫
外線の作用により酸を発生する2-アルコキシ
フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-
s-トリアジン化合物も同時に昇華あるいは
揮散してしまう。最後に300nm以下の遠紫外線
を全面に照射してマイクロレンズを硬化処理
(UVハードニング)して耐溶剤性、耐熱性、
耐光性を向上させる。

UVハードニングされたマイクロレンズは、
アセトン、トリクレン、エチルセロソルブアセ
テート、N-メチルピロリドンにも不溶性にな
る。特に真空ハードニング処理後のマイクロレ
ンズは、200℃以上に加熱しても着色してこ
ない。

上記マイクロレンズの形成方法を図面で説明

すると、まず第1図に示すように基板1の上に塗布形成した感光性組成物層をパターンニングし現像処理してポジ型レジストパターン2を形成する。図中、3は現像で除去された部分を示す。このように形成されたパターン2を熱処理して、だれさせて第2図に示すようなマイクロレンズ4とする。その後遠紫外線処理でレンズ4を硬化させる。

[実施例]

次に実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

実施例1

m-クレゾールとp-クレゾールを重量比60:40の割合で混合してこれにホルマリンを加えシュウ酸触媒を用いて常法により縮合して得たクレゾールノボラック樹脂(軟化点140℃)30g、p-クロルベンズアルデヒド・ジフェノキシエチルアセタール10g及び2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン0.25gをエチレングリコールモノエチルアセテート71gに溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmを有するメンブランフィルターを用いて濾過してポジ型レジスト溶液を得た。

このレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザンで処理したガラス板上に3000rpmで35秒間スピコートし、ホットプレート上80℃2分間乾燥することにより2.0μm厚のレジスト層を得た。次にミカサライナーを用いて紫外線を密着露光した後、室温(23℃)で2分間放置してから2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に23℃60秒間浸漬現像し、精製水で30秒間リンスした。

感度は350nm付近のセンサーを用いて測定したところ25mj/cm²であった。

このレジストパターンは未照射部分の残膜率が98%で、ガラス面から垂直に切り立った断面形状を有する巾6.0μm、スペース2.0μmのレジストパターンであることが電子顕微鏡によ

り確認された。

次にホットプレートを用いて150℃で15分間加熱すると、屈折率1.65の凸レンズが形成された。

最後にコールドシラーCM-250を備えた遠紫外線露光装置を使用し250nm付近のセンサーを用いて測定した値が25mj/cm²の遠紫外線を全面露光した。

こうしてできたマイクロレンズは、アセトン、トリクレン、N-メチルピロリドンに不溶であった。UVハードニング処理した凸レンズの屈折率は1.70と向上していた。400~700nmの可視光線の透過率は90%以上で、良好な凸レンズを得ることができた。

比較例1

比較例1

実施例1で使用した感光性組成物の中の2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンの代りに2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを使用

したところ、パターンニングできるが、マイクロレンズを形成した後遠紫外線を全面照射しても耐溶剤性が向上しなかった。

これは2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが加熱しても昇華せず、遠紫外線を照射した際も酸が発生してパラクロルベンズアルデヒドとフェノキシエチルアルコールが生成するためにクレゾールノボラック樹脂の硬化反応が進行しなかったためと考えられる。

[発明の効果]

以上詳述した如く、本発明によれば高感度のポジ型レジスト、並びに耐熱性、耐光性、耐溶剤性の良好な精度のよいマイクロレンズを作成することができる。

4. 図面の簡単な説明

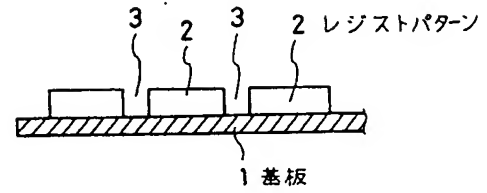
第1図はマイクロレンズの作成において、感光層現像後の状態を示す拡大断面図、

第2図は加熱処理後のマイクロレンズの形成状態を示す拡大断面図である。

図中、

- 1 …… 基板
- 2 …… レジストパターン
- 4 …… マイクロレンズ

才 1 図



特 許 出 願 人 富士薬品工業株式会社

代理人 弁理士 専

優 美

(ほか2名)

才 2 図

